

# 质子辐照铝膜反射镜的慢正电子湮没研究\*

魏 强<sup>1)2)†</sup> 刘 海<sup>1)</sup> 何世禹<sup>1)</sup> 郝小鹏<sup>3)</sup> 魏 龙<sup>3)</sup>

1) 哈尔滨工业大学空间材料与环境工程实验室 哈尔滨 150001)

2) 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

3) 中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100049)

(2005 年 6 月 24 日收到, 2005 年 9 月 14 日收到修改稿)

采用分光光度计测定了 60keV 质子辐照后铝膜反射镜反射光谱的变化规律. 用慢正电子湮没等分析技术研究了辐照损伤的微观机制. 结果表明, 当质子辐照主要作用于反射镜铝膜层中时反射镜在 200—800nm 波长范围内反射率随辐照剂量增加而下降. 入射质子可对铝膜中的缺陷产生填充作用, 减小铝膜中电子密度, 增加弱束缚电子带间跃迁. 紫外至可见光能量较高的波段可引起带间激发跃迁, 使相应的谱段反射率下降, 导致反射镜光学性能的退化.

关键词: 反射镜, 光学性能, 质子辐照, 慢正电子湮没

PACC: 7870B, 8750G, 6180

## 1. 引 言

铝膜反射镜由于具有优异的反射性能而在航天器光学系统或元件中得到广泛应用. 然而, 在地球辐射带内的航天器要受到能量范围极宽的带电粒子, 尤其是能量小于 200keV 质子辐照的作用, 光学元件或材料长期在这种环境下服役会导致性能退化<sup>[1-5]</sup>. 目前对太空反射镜空间环境效应的研究尚集中于基底材料的热环境模拟, 对于空间辐照环境下反射镜光学性能演化规律和损伤机制的研究还很少.

正电子湮没技术(PAT)具有对原子尺度的微观缺陷十分敏感的特点<sup>[6-11]</sup>, 在辐照损伤研究方面得到了广泛应用<sup>[12-14]</sup>. 特别是慢正电子束流技术, 可改变入射正电子能量, 注入到固体的不同深度, 从而得出缺陷在不同深度的分布情况. 目前, 慢正电子束技术已被广泛用来研究薄膜材料以及材料表面的缺陷构型和分布.

本文在对质子辐照前后铝膜反射镜光学性能变化分析的基础上, 利用慢束正电子湮没技术为主要测试方法研究了质子辐照后铝膜反射镜微观结构变化, 分析了对反射镜光学性能的影响.

## 2. 实 验

在光学石英玻璃 JGS1 基片上, 采用真空蒸镀的方法(真空度为  $5 \times 10^{-4}$  Pa), 先镀制一层厚度约为 500nm 的 Al 膜(Al 的纯度为 99.99%)后, 立即在 Al 膜上再镀一层厚度约为 100nm 的 SiO<sub>2</sub> 膜, 如图 1 所示.

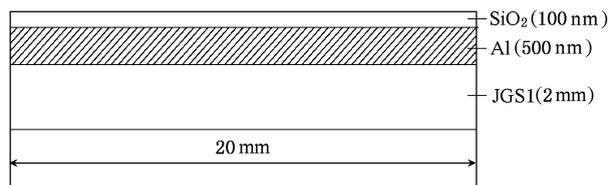


图 1 铝反射镜结构示意图

空间质子辐照地面模拟试验是在专门的质子加速器上进行的. 该设备可在  $10^{-4}$  Pa 真空和 77K 热沉两种基本背景环境下进行能量范围为 30—200keV 质子辐照试验. 本文辐照试验中质子辐照能量为 60keV, 辐照通量为  $1.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 辐照剂量范围最高达  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

本文中采用 Perkin-Elmer 公司 Lambda950 型分

\* 国家重点基础研究发展计划(973)批准号: G19990650 资助的课题

† E-mail: sinowq@yahoo.com.cn

光光度计测量辐照前后铝膜反射镜绝对反射率光谱.慢正电子束流测量工作在中国科学院高能物理研究所慢正电子束流装置上进行,正电子能量在0—30keV范围内连续可调.采用 $S$ 参数表示正电子湮没多普勒展宽能谱,并采用VEPFIT程序对数据进行分析拟合.掠射角X射线衍射分析使用日本理学公司的D/max-ra型X射线衍射仪.薄膜的临界掠射角分析采用德国西门子O8DISCOVER高分辨率衍射仪进行测试.反射镜表面的X射线电子能谱分析在日产VG ESCALAB MKII型X射线光电子能谱仪上进行.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 质子辐照铝膜反射镜光学性能的影响

图2给出了辐照能量分别为60 keV,辐照剂量为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 下质子辐照前后在200—2000nm波长范围内反射率变化关系.图中曲线1为辐照前反射镜的反射率,可以看出辐照前在250—700nm波长范围内其反射率大约为90%,在约810nm波长处具有一反射率约为87%的极小值;在超过980nm的近红外区域,铝膜反射镜样品的反射率达90%以上.因此未辐照的铝膜反射镜原始样品具有优良的反射性能.

曲线2—4为不同辐照剂量辐照后的反射率测量结果.从图中可以清晰的看出,经过质子辐照后铝膜反射镜的反射率在200—800nm波长范围内存在明显的下降,并且随着辐照剂量的增加效果更加明显,而对于红外区域基本没有影响.

#### 3.2. 质子辐照的射程与分布

用SRIM程序<sup>[15]</sup>模拟计算了不同能量质子辐照后质子射程与分布.该程序可以用来模拟多层膜结构的辐照损伤过程.材料参数分别为铝材料密度 $3.98 \text{ g/cm}^3$ ,二氧化硅密度为 $2.2 \text{ g/cm}^3$ .在计算中跟踪10000个质子历史,模拟结果如图3所示.由结果可知,60keV质子辐照平均射程约400nm,主要集中于铝反射镜铝膜中,因此可对铝膜层产生辐照损伤.

#### 3.3. 慢正电子湮没分析

图4是能量为60keV不同辐照剂量质子辐照前后反射镜膜层的 $S$ 参数随慢正电子能量 $E$ 亦即随

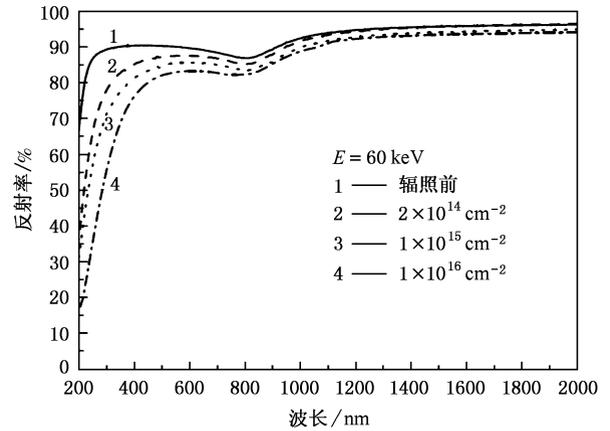


图2 60keV质子辐照前后不同剂量下的反射率曲线

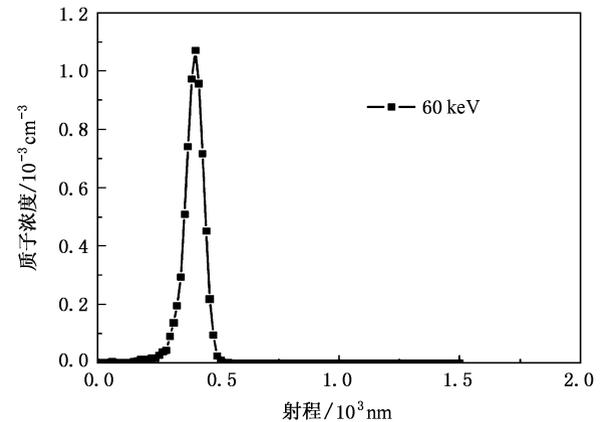


图3 60keV质子辐照后质子在铝膜反射镜中的分布曲线

正电子平均注入深度 $\bar{x}$ 的变化.从图中可以看出,辐照前当正电子能量小于4keV时, $S$ 参数曲线出现一峰值,当正电子能量在大约4keV左右处 $S$ 参数迅速降低,随着正电子能量进一步增大, $S$ 参数基本保持不变.质子辐照后正电子能量在大约5—17keV范围内 $S$ 参数曲线形状呈“谷”状,且随着辐照剂量的增加而逐渐降低.在随后的正电子能量范围内, $S$ 参数仍然基本保持不变.

正电子注入薄膜的深度与其能量相对应,可根据下式计算<sup>[16]</sup>:

$$\bar{x} = AE^n. \quad (1)$$

式中 $\bar{x}$ (nm)为正电子穿透深度, $E$ (keV)为正电子能量, $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )为薄膜材料密度, $A = 400/\rho$ , $n$ 为无量纲的常数,一般取1.6.因此经计算表明正电子在0—4keV能量范围内主要反映了 $\text{SiO}_2$ 保护层中的缺陷分布,5—17keV范围内主要反映了铝反射膜层中缺陷的分布与变化,更高的能量范围则主要反映

了石英玻璃基底的湮没行为。

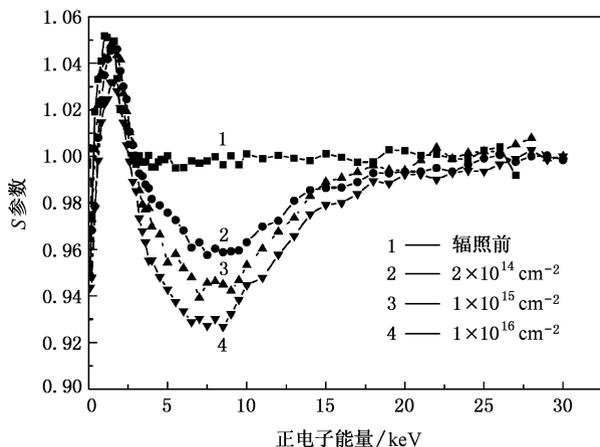


图4 质子辐照下  $S$  参数随慢正电子能量的变化曲线

$S$  参数是描述湮没光子能谱线形的参数,主要反映了正电子与低动量电子(价电子)湮没的情况, $S$  参数的变化与固体中物相和微观结构有密切关系.当正电子在固体材料内与传导电子的湮没比份增加时, $S$  参数就会增大,反之  $S$  参数就会减小<sup>[17]</sup>.一般而言,高能离子辐照和注入会在材料表面或体内产生大量的空位型缺陷,相对增加了材料中传导电子的贡献,因而成为捕获正电子的中心.辐照损伤愈多,捕获效应愈强,多普勒展宽谱的  $S$  参数愈大<sup>[18,19]</sup>.然而我们所测得的  $S$  参数曲线则不符合这一规律.在本文试验中由于辐照质子能量较低,所产生的空位数量较少,同时入射质子将在膜层中形成一个正的静电势,减少了对正电子的捕获而引起  $S$  参数下降.因此可认为这一现象是辐照损伤与质子填充等作用相互制约的结果.对我们所测得的  $S-E$  曲线进行如下分析:

(1) 辐照前试样的  $S-E$  曲线在正电子能量小于 4keV,其对应深度约在  $\text{SiO}_2$  保护膜层中.因此,在此范围内  $S$  参数值较大且存在峰值,说明  $\text{SiO}_2$  保护膜层中存在有强烈捕获正电子的效应,一般对应着较高的缺陷浓度(空位或微孔),这与膜层制备引入大量缺陷有关.界面层内的缺陷浓度急剧变化反映了在  $\text{SiO}_2$  保护膜与铝反射膜层间界面层较窄.正电子能量为 5—17keV,其深度约对应于铝反射膜层, $S$  参数的取值反映了铝反射膜层内缺陷浓度相对较低且随深度基本保持不变.

(2) 由于  $\text{SiO}_2$  膜层较薄,SRIM 模拟表明质子辐照主要作用于铝膜层中,因此  $\text{SiO}_2$  膜中所产生的空

位缺陷和入射质子填充作用均不明显, $S$  参数值基本没有发生改变.

(3) 不同剂量质子辐照后铝反射膜层中的  $S$  参数值均比未辐照试样的  $S$  值小,且随着辐照剂量的增加而逐渐变小.这反映了入射填充质子使铝膜层中传导电子数量以及正电子捕获中心的减少.入射质子在铝膜中填充的可能位置主要包括点阵空位和间隙.由于膜的制备过程膜层中可能存在大量空位型缺陷.注入的质子与空位缺陷有非常强的相互作用,其结合能约为 0.2—0.6eV<sup>[20]</sup>,特别是在低温辐照时空位和质子可结合成一种复合体,比较稳定地存在于材料中.另外,铝晶格间隙也可能成为入射质子填充位置.由于质子的注入填充,一方面使质子周围自由电子受到束缚,减少了局部自由电子密度;另一方面使填充位置附近晶格膨胀,周围原子受到一定的挤压作用,这将会引起铝膜晶格点阵的畸变.

### 3.4. X 射线衍射分析

图 5 为采用  $3^\circ$  的小角掠射对铝膜反射镜铝膜层进行的 X 射线衍射分析.由图可见,所制备的铝反射膜呈多晶面心立方结构,其衍射峰对应的面间距与 JCPDS 卡片上的(111)(200)和(220)晶面相吻合,说明在这些晶面上具有择优取向.经能量为 60keV 剂量为  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  和  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  质子辐照后,铝反射膜晶体衍射效应减弱.其中晶体衍射效应较强的(111)晶面间距随质子辐照剂量的增加,也产生了一定的改变.由(111)晶面对应的衍射角计算可得不同辐照剂量作用后晶格常数的变化,如表 1 所示.可见各值均大于铝的晶格常数说明入射质子填充于铝膜中,可引起铝膜晶格发生畸变,并且随着质子辐照剂量的增加,填充作用影响范围扩大.晶格畸变将使晶格的无序度增加,表现为晶面的衍射效应随辐照剂量增加而减弱.

表 1 反射镜铝膜(111)晶面晶格常数计算

质子辐照剂量/ $\text{cm}^{-2}$	晶面间距/ $\text{nm}$	晶格常数/ $\text{nm}$
0	0.233781	4.049
$1 \times 10^{15}$	0.234264	4.0628
$1 \times 10^{16}$	0.234127	4.0552

### 3.5. X 射线高分辨衍射分析

当低能 X 射线从光疏介质射向光密介质时,一部分 X 射线进入光密介质发生折射,另一部则被界

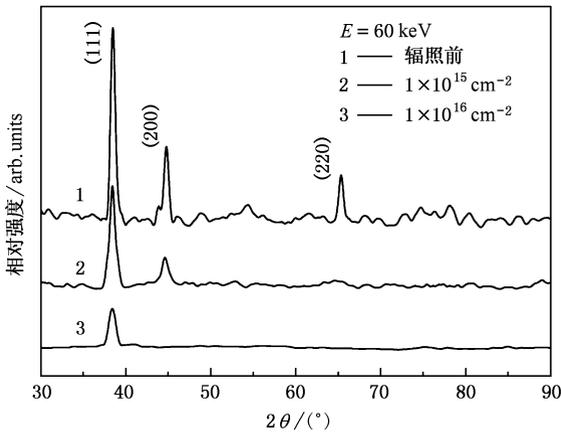


图 5 质子辐照前后反射镜铝膜掠射 X 射线衍射分析

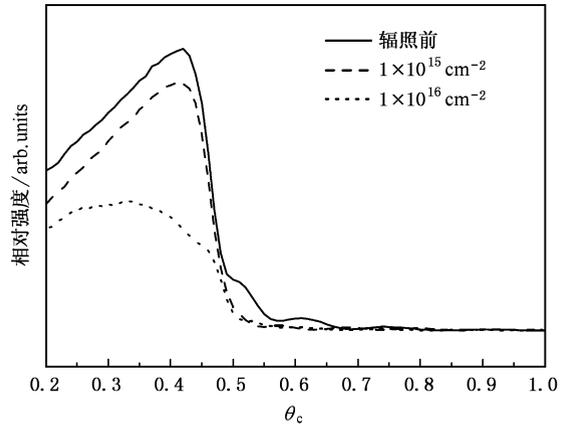


图 7 质子辐照前后临界掠入射角的变化

面反射,且反射角  $i_r$  等于入射角  $i$ ,如图 (a) 所示. 当入射角增大到接近  $90^\circ$  时,折射光沿介质界面方向射出,折射角  $r = 90^\circ$ ,此时称入射角为临界入射角,用  $i_c$  表示,而其余角称临界掠射角,用  $\theta_c$  表示,如图 (b) 所示. 当进一步增大入射角(即  $i > i_c$  时),X 射线全部反射,如图 (c) 所示. 根据经典理论计算,临界掠入射角  $\theta_c$  表示为<sup>[21]</sup>

$$\theta_c = \sqrt{\frac{n_c e^2 \lambda^2}{\pi m_e c^2}}, \quad (2)$$

式中  $n_c$  为电子密度,  $\lambda$  为特定波长的入射光.

反射镜铝膜相对空气而言为光密介质,因此根据 (2) 式可知,对于特定波长的入射光,铝膜中电子密度与相应的临界掠射角成正比关系. 文中采用能量约为 8keV 的 X 射线入射,所测得的质子辐照前后铝膜反射镜临界掠射角见图 7 所示. 表 2 给出了 60keV 质子辐照前后临界掠射角的详细数据,从所得数据可以看出随辐照剂量增加铝膜反射镜临界掠射角有变小的趋势. 由 (2) 式分析可得,在特定入射波长情况下,质子辐照后临界掠入射角变小表明铝膜层中电子密度的减小.

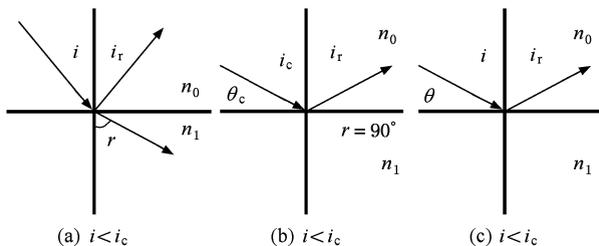


图 6 全反射原理示意图

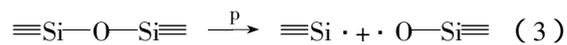
表 2 质子辐照前后临界掠射角  $\theta_c$  的变化

辐照剂量	临界掠射角 $\theta_c$
0	0.42
$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	0.41
$1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	0.38

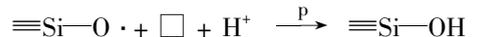
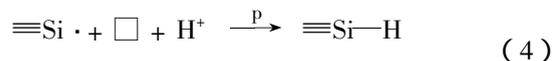
### 3.6. X 射线电子能谱分析

图 8 为质子辐照前后铝反射镜表层 Si2p 的窄扫描 X 射线电子能谱分析. 图中 99.1eV 处的峰位代表  $\text{SiO}_2$  中 Si—Si 键的非桥氧结合, 104eV 峰位代表  $\text{SiO}_2$  中 Si—O 键结合, 然而对于 101.7eV 左右的峰位, 目前手册和文献中尚无报道. 分析表明辐照前  $\text{SiO}_2$  膜中存在有大量的 Si—O 键与非桥氧结合的 Si—Si 键. 辐照后 101.7eV 左右的谱峰表明质子辐照后入射质子参与了键合反应, 其峰位应该位于 Si—Si 键和 Si—O 键两个峰位之间.

由 SRIM 模拟表明 60keV 质子辐照过程中辐射主要表现为非弹性碰撞引起的电离作用, 可导致 Si—O 键的断裂, 并激发大量的二次电子. 其中当失去桥氧的硅原子的  $sp^3$  杂化轨道上捕获一个电子, 形成  $E'_1$  色心结构 $[\equiv\text{Si}\cdot]$ <sup>[22]</sup>, 可能的反应过程如下:



同时, 在辐照作用中质子可能参与各种结构的键合反应, 可能的反应过程如下:



因此,当辐照剂量较小时,质子的参与可减少色心形成的数量,表现为没有明显着色现象的出现.在本文所采用的辐照剂量范围内质子辐照后光学显微镜观察反射镜表面均未发现明显的着色现象,这说明  $\text{SiO}_2$  膜着色而引起透过率下降对反射镜反射率影响并不显著.

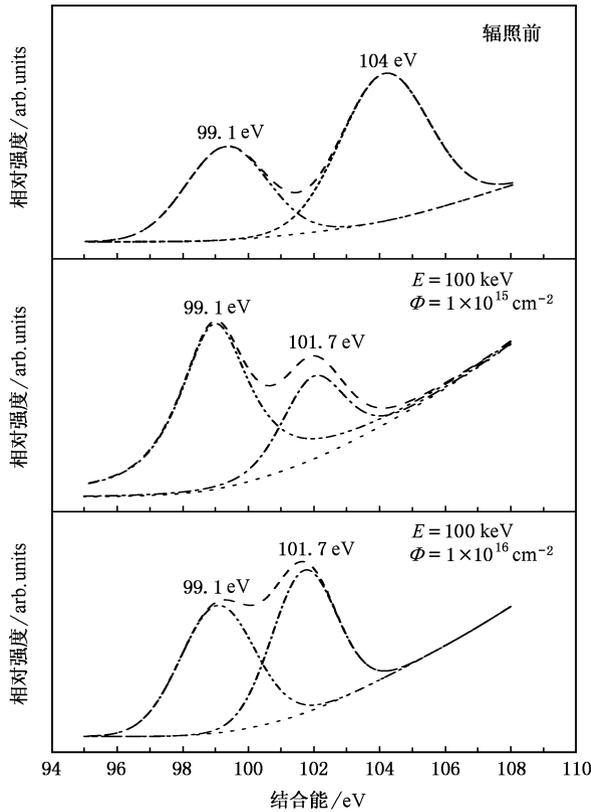


图8 质子辐照前后反射镜表面 Si 的窄扫描 XPS 谱

### 3.7. 微观机制与光学性能关系

固体光谱主要包括带间跃迁和带内跃迁两部分贡献.一般而言,金属导带中电子一直填至费米能级,其运动近似自由电子,能带内自由电子跃迁是光谱的主要影响因素,可采用经典或半经典的自由电子模型进行描述<sup>[23]</sup>.由于金属中自由电子并没有被原子核束缚,当被光波照射时,光波的电场使自由电子吸收了光的能量,而产生与光相同频率的振荡,此振荡又放出与原来光线相同频率的光,从而引起光的反射<sup>[24,25]</sup>.这种电子的振荡随着深度的增加而减小,使电子振荡的振幅减小到原来的  $1/e$  时的深度称为穿透深度.通常金属的穿透深度为 10—100nm.

正电子湮没和 X 射线高分辨衍射分析表明,质子辐照后铝膜中自由电子密度减小,较受束缚的电子(弱束缚电子)增多,所以除带内跃迁外,还需考虑带间跃迁.紫外至可见能量较高的波段可引起弱束缚电子带间跃迁,使相应谱段反射率产生一定程度的下降.

## 4. 结 论

当质子辐照主要作用于反射镜铝膜层中且辐照剂量不大于  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  时,反射镜在 200—800nm 波长范围内反射率随辐照剂量增加而下降.慢正电子束流等分析表明入射质子对铝膜产生填充效应,并引起铝膜晶格畸变,使铝膜中电子密度减小和弱束缚电子带间跃迁增加,导致紫外到可见光区反射率下降.

- [1] Liu H, He S Y, Wei Q *et al* 2003 *Acta Opt. Sin.* **23** 366 (in Chinese)[刘 海、何世禹、魏 强等 2003 光学学报 **23** 366]
- [2] Tsai T E, Highby P L, Friebele E J *et al* 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 3488
- [3] Highby P L, Friebele E J, Shaw C M *et al* 1988 *J. Am. Ceram. Soc.* **71** 796
- [4] Peng K C, Sahu S K, Huang H C *et al* 1997 *Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. A* **384** 544
- [5] Wang J P, Xu N J, Zhang Y Q *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1331 (in Chinese)[王剑屏、徐娜军、张廷庆等 2000 物理学报 **49** 1331]
- [6] Wang Y Y, Pan X L, Lei Z Y *et al* 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 514 (in Chinese)[王蕴玉、潘孝良、雷振玺等 1987 物理学报 **36** 514]

- [7] Wang S Y, Hou Y Y, Ji G G *et al* 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 1627 (in Chinese)[王淑英、侯耀永、季国坤等 1985 物理学报 **34** 1627]
- [8] Su F, Yu W Z, Zhao Z Y *et al* 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 622 (in Chinese)[苏 、郁伟中、赵宗源等 1985 物理学报 **34** 622]
- [9] Liu L H, Dong C, Deng D M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 769 (in Chinese)[刘丽华、董 成、邓冬梅等 2001 物理学报 **50** 769]
- [10] Cheng Z P, Zhang J C, Cheng G S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 550 (in Chinese)[陈镇平、张金仓、程国生等 2001 物理学报 **50** 550]
- [11] Ma X G, Chen Hm, He Y J *et al* 1999 *Chin. Phys.* **8** 783

- [ 12 ] Zhu Z Y , Hou M D , Jin Y F *et al* 1999 *HEP & NP* **23** 1248 ( in Chinese ) [ 朱智勇、侯明东、金运范等 1999 高能物理与核物理 **23** 1248 ]
- [ 13 ] Asoka K P , Lynn K G , Welch D O *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 4935
- [ 14 ] West R N 1973 *Adv. Phys.* **22** 263
- [ 15 ] Ziegler J F 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1249
- [ 16 ] Bull S J , Evans P C , Saleh A S *et al* 1996 *Surf. Coat. Technol.* **78** 4.
- [ 17 ] Schultz P J , Lynn K G *et al* 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 701
- [ 18 ] Lynn K G , Chen D M , Nielsen B *et al* 1986 *Phys. Rev. B* **34** 1449
- [ 19 ] Keinonen J , Hautala M , Rauhala E *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8269
- [ 20 ] Besenbacher F , Føttiger J , Myers S M 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 3536
- [ 21 ] Hu J S , Sun K X 1995 *Chinese Laser* . **22** 276 ( in Chinese ) [ 胡家升、孙可煦 1995 中国激光 **22** 276 ]
- [ 22 ] Hattori M , Nishihara Y , Ohki Y *et al* 2002 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* . **191** 362
- [ 23 ] Mo D 1996 *Optical Properties of Solids* ( Beijing : Higher Education Press ) p93 ( in Chinese ) [ 莫 党 1996 固体光学 ( 北京 : 高等教育出版社 ) 第 93 页 ]
- [ 24 ] Chen C L 1998 *Solid Physics* ( Xi ' an : Northwest Polytechnical University Press ) p142 ( in Chinese ) [ 陈长乐 1998 固体物理学 ( 西安 : 西北工业大学出版社 ) 第 142 页 ]
- [ 25 ] Zhao J L 2002 *Higher Optics* ( Beijing : Defence Industry Press ) p52 ( in Chinese ) [ 赵建林 2002 高等光学 ( 北京 : 国防工业出版社 ) 第 52 页 ]

## Slow positron annihilation study of Al film reflector after proton irradiation<sup>\*</sup>

Wei Qiang<sup>1</sup>†, Liu Hai<sup>1</sup>, He Shi-Yu<sup>1</sup>, Hao Xiao-Peng<sup>3</sup>, Wei Long<sup>3</sup>

1 † *Space Materials and Environment Engineering Laboratory , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China* )

2 † *School of Material Science and Engineering , Tianjin University , Tianjin 300072 , China* )

3 † *Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China* )

( Received 24 June 2005 ; revised manuscript received 24 September 2005 )

### Abstract

The spectral reflectance is measured after 60 keV proton irradiation by the spectrophotometer. The microscopic mechanism of irradiation damage of Al film reflector is studied by the slow positron annihilation technique and X-ray diffraction. The results show that the spectral reflectance of Al film reflectors decreases in the wavelength range of 200—800nm with increasing proton irradiation fluence and the radiation damage is mainly concentrated on the Al film of the reflector. The implanted protons may fill the defects in Al film layer , thus decreases the electron density of Al film and enhances the interband transition of loose bound electrons. The interband transition can be excited by electromagnetic waves ranging from UV to visible and the spectral reflectance decreases in the corresponding wave band , which eventually results of the degradation of optical property of the reflector.

**Keywords :** reflector , optical property , proton irradiation , slow positron annihilation

**PACC :** 7870B , 8750G , 6180

\* Project supported by the National Key Fundamental Research of China ( Grant No. G19990650 ).

† E-mail : sinowq@yahoo.com.cn